



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 38 209 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 38 209.9
㉑ Anmeldetag: 21. 11. 91
㉒ Offenlegungstag: 27. 5. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
B 27 K 3/50
B 27 K 3/42
C 09 D 5/14
A 01 N 43/38
A 01 N 43/90
C 07 D 209/16
C 07 D 209/18
C 07 D 209/14
C 07 D 487/04
// C 07 C 65/10 (A 01 N
43/38,37:40) (A 01 N
43/90,37:40)

DE 41 38 209 A 1

⑦① Anmelder:
Seifert, Karlheinz, Dr., 8580 Bayreuth, DE; Unger,
Wibke, Dr., O-1300 Eberswalde-Finow, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Holzschutzmittel

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Holzschutzmittel, die insbesondere zur Bekämpfung holzerstörender Insekten und Pilze geeignet und sowohl vorbeugend als auch nach dem Befall wirksam sind. Ziel der Erfindung ist es, mindertoxische organische Wirkstoffe für Holzschutzmittel mit breitem Wirkungsspektrum bereitzustellen. Es wurde gefunden, daß Verbindungen mit Indol- oder Indolochinazolin-Struktur eine gute holzschützende Wirkung zeigen. Es handelt sich dabei vorzugsweise um in Pflanzen vorkommende Naturstoffe oder davon abgeleitete Verbindungen. Die Holzschutzmittel können auch mehrere solcher Wirkstoffe und gegebenenfalls zusätzlich Salicylsäure enthalten. Von besonderem Vorteil ist die geringe Humantoxizität und die gute Umweltverträglichkeit dieser Verbindungen.

DE 41 38 209 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Holzschutzmittel, die insbesondere zur Bekämpfung holzerstörender Insekten (z. B. Hausbockkäfer, Gewöhnlicher Nagekäfer, Termiten) und holzerstörender Pilze (z. B. Kellerschwamm, Porenschwamm) geeignet und sowohl vorbeugend als auch nach dem Befall wirksam sind.

Als Wirkstoffe in Holzschutzmitteln werden Tributylzinnoxid, Pentachlorphenolnatrium, Permethrin, Dichlofluanid, Tributylzinnaphthenat, quarternäre Ammoniumverbindungen u. a. eingesetzt (R. Wegler, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Bd. 4, Berlin 1977). Aufgrund der Persistenz und Toxizität dieser Verbindungen bestehen große Vorbehalte aus ökologischer Sicht. Ähnlich verhält es sich mit Holzschutzmitteln, die anorganische Wirkstoffe, wie Dichromate, Hydrogenarsenate, Hydrogenfluoride, Silicofluoride, Kupfernaphthenat u. a., enthalten. In jüngster Zeit wurden in der Patentliteratur Mischungen von Metall-Ammonium-Komplexen von C_1-C_{10} -Monocarbonsäuren, Salzen und Alkylaminen (R_3C-NH_2) mit Monocarbonsäuren und quarternären Ammoniumverbindungen als Fungizide mit guter Holzschutzwirkung vorgeschlagen (Europapatent 01 36 137, Int. Cl.: A 01 N 37/02, A 01 N 37/06).

Ziel der Erfindung ist es, mindertoxische organische Wirkstoffe für Holzschutzmittel mit breitem Wirkungsspektrum bereitzustellen. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, schwermetall- und halogenfreie Stoffe zu finden, die für den Holzschutz geeignet sind.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Indol- oder Indolochinazolinverbindungen eine gute holzschützende Wirkung zeigen. Es handelt sich dabei vorzugsweise um in Pflanzen vorkommende Naturstoffe, insbesondere Tryptamin, Gramin, Indolyl-3-acetonitril, Indolyl-3-essigsäure, Indolyl-3-propionsäure oder Tryptanthrin und davon abgeleitete Verbindung, wie die Methylester von Indolyl-3-essigsäure und Indolyl-3-propionsäure. Vorteilhaft sind Mischungen solcher Wirkstoffe, die gegebenenfalls zusätzlich noch Salicylsäure enthalten. Geeignete Kombinationen sind beispielsweise Indolyl-3-acetonitril/Tryptamin/Salicylsäure oder Indolyl-3-propionsäure/Indolyl-3-acetonitril/Gramin/Salicylsäure oder Indolyl-3-acetonitril/Indolyl-3-propionsäure/Tryptamin/Gramin/Tryptanthrin.

Die neuen Holzschutzmittel zeigen eine hohe Wirksamkeit in den für Holzschutzmitteln relevanten Testsystemen:

Insektizide Aktivität gegenüber Eilarven und mittelgroßen Larven des Hausbockkäfers (*Hylotrupes bajulus*);

Insektizide Aktivität im Termiten- (*Reticulitermes santonensis*) und Reismehlkäferlarventest (*Tribolium spec.*);

Fungizide Aktivität gegenüber holzerstörenden Pilzen, wie Kellerschwamm (*Coniophora puteana*).

Die neuen Holzschutzmittel haben ein breites Wirkungsspektrum. Ihre insektizide Wirkung erlaubt u. a. auch eine Bekämpfung des Gewöhnlichen Nagekäfers (*Anobium punctatum*) und des Braunen Splintholzkäfers (*Lyctus brunneus*). Aufgrund der fungiziden Eigenschaften der neuen Holzschutzmittel können u. a. auch holzerstörende Pilze, wie Porenschwamm (*Postica placenta*) und Echter Hausschwamm (*Serpula lacrimans*) bekämpft werden.

Die Holzschutzmittel, die neben den Wirkstoffen übliche Hilfs- und Trägerstoffe enthalten, können vorteilhaft sowohl vorbeugend als auch nach dem Befall eingesetzt werden.

Die Holzschutzmittel werden vorzugsweise als Lösungen eingesetzt, die unter Verwendung von organischen Lösungsmitteln, wie n-Hexan, Dioxan, Aceton, DMF oder Cyclohexan, hergestellt werden.

Die Humantoxizität der Verbindungen ist sehr gering. Sie sind außerdem durch eine gute Umweltverträglichkeit ausgezeichnet. Aus dem Abbau der Verbindungen nach Applikation resultieren keine toxischen Spaltprodukte.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

Bestimmung der insektenvorbeugenden Wirksamkeit von Indolyl-3-acetonitril

Die Tränklösungen werden unter Verwendung von Dioxan hergestellt. Nach Beladung der Holzproben werden sie 28 Tage lang dem Angriff der Eilarven des Hausbockkäfers (*Hylotrupes bajulus*) ausgesetzt. Die Wirkung wird in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Konzentration der Tränklösung	Aufnahme- masse im Holz g/m ³	Nicht in das Holz eingedrungene Eilarven		In das Holz eingedrungen Eilarven		Gesamt- sterb- lichkeit %	Fraß- tiefe mm
		tot %	lebend %	tot %	lebend %		
0,04	130	44,4	0	22,3	33,3	66,7	1,7
0,1	360	41,7	0	45,8	12,5	87,5	1,4
Kontrolle		0	0	0	100	0	3,2

Beispiel 2

Prüfung der insektiziden Wirkung von Tryptanthrin

Erstaunlicherweise kann analog Beispiel 1 auch für Tryptanthrin bei Anwendung einer 4%igen Lösung und einer Aufnahmemasse von 350 g/m³ eine bekämpfende Wirkung auf mittelgroße Larven des Hausbockkäfers (*Hylotrupes bajulus*) nachgewiesen werden. Nach einer Versuchsdauer von 24 Wochen beträgt die Mortalität der Insektenlarven im behandelten Holz 65%, diejenige in den unbehandelten Kontrollen nur 3%.

Beispiel 3

Bestimmung der Termitenwirksamkeit von Indolyl-3-acetonitril

Scheiben aus Chromatographiepapier (Ø20 mm) werden mit Tränklösungen unterschiedlicher Konzentrationen behandelt und in Petrischalen dem Angriff von 20 Termiten (*reticulitermes santonensis*) ausgesetzt. Die Prüfdauer beträgt 14 Tage. Zur Auswertung werden die Sterblichkeit der Termiten und deren Darmsymbionten sowie die Fraßintensität an den getränkten Scheiben im Vergleich zu den Kontrollen herangezogen. Die Wirkung wird in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Konzentration von Indolyl-3-acetonitril in der Lösung %	Mortalität Termiten %	Darmsym- bionten %	Fraßintensität an den getränkten Scheiben visuell	rel. Masseverlust %
0,04	0	2	+++	21,9
0,1	5	2	+++	24,7
1,0	100	100	—	0
Kontrollen	0	0	+++	37,0
	0	0	+++	40,0

— = keine
+ = gering
++ = stark
+++ = sehr stark

Eine 1%ige Lösung von Indolyl-3-acetonitril ist auf Termiten voll wirksam. Außerdem kann eine symbiontizierende Wirkung nachgewiesen werden. Mit dieser Konzentration wird eine absolute Fraßresistenz des behandelten Materials erreicht.

Beispiel 4

Prüfung der insektiziden Wirkung von Mischpräparaten im Modelltest an Reismehlkäferlarven (*Tribolium spec.*)

Es werden beispielsweise die Mischpräparate der Tabelle 3 verwendet:

Tabelle 3

Zusammensetzung der Präparate in Masse-%

Verbindung	Mischpräparate-Nr.		
	1	2	3
Indolyl-3-acetonitril	33,33	26,66	
Indolyl-3-propionsäure		20,00	20,00
Tryptamin	33,33		26,66
Gramin		26,66	26,66
Salicylsäure	33,33	26,66	26,66

Die in Aceton gelösten Präparate werden mit Weizenmehl versetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird das behandelte Mehl (Wirkstoffkonzentration 2%) in 4 Schalen mit je 10 Reismehlkäferlarven gebracht. Die Versuchsauswertung findet nach 1, 3, 7, 10 und 12 Tagen Verweilzeit der Versuchstiere im behandelten Mehl statt, indem die Abtötung der Reismehlkäferlarven in % bestimmt wird (Tabelle 4).

Tabelle 4

Mortalität der Reismehlkäferlarven in %

Mischpräparate-Nr.	Versuchszeit in Tagen				
	1	3	7	10	12
1	20	65	90	90	95
2	15	30	70	73	85
3	20	55	95	95	100
Kontrolle	0	0	5	10	20

Die beste Wirkung zeigt Präparat 3 mit einer 100%igen Mortalität der Reismehlkäferlarven.

Beispiel 5

Testung der termitiziden Wirkung von Mischpräparaten gegen *Reticulitermes santonensis*

Von den Mischpräparaten Nr. 1 und 2 (vgl. Tabelle 3) werden Tränklösungen verschiedener Konzentrationen in Aceton hergestellt und Chromatographiescheiben damit getränkt. Bei Anwendung einer 0,5%igen Lösung wird nach 14 Tagen eine LD 75 und bei einer Lösung von 1% eine 100%ige Mortalität erreicht. Das getränkte Material bleibt unbeschädigt. Bei der 4%igen Lösung der Mischpräparate sterben die Termiten bereits innerhalb von 7 Tagen ab.

Beispiel 2

Bestimmung der Schutzwirkung von Indolyl-3-propionsäuremethylester gegen holzerstörende Pilze

Durch Lösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, wie Dioxan, Aceton, DMF, Methanol, werden Tränklösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt, die Holzproben damit im Vakuumverfahren beladen und dem Angriff von *Coniophora puteana* 42 Tage lang ausgesetzt. Die Wirkstoffkonzentration, bei der ein Massenverlust der Holzproben durch Pilzabbau von <3% auftritt, gilt als fungizider Grenzwert. Für *Coniophora puteana* wird ein Grenzwert <0,24 kg/m³ gefunden. Nach Belastung der getränkten Holzproben durch Auslaugung liegt der Grenzwert ebenfalls <0,24 kg/m³.

Beispiel 7

Ermittlung der fungiziden Wirkung von Mischpräparaten gegen holzerstörende Pilze

Vom Mischpräparat Nr. 1 (vgl. Tabelle 3) werden eine 1%ige Lösung hergestellt und Holzproben (40 mm × 15 mm × 4 mm) aus Kiefernspint im Vakuumverfahren getränkt. Nach einem 6wöchigen Angriff durch *Coniophora puteana* beträgt der Massenverlust der behandelten Holzproben nur 1,3%, während derjenige der unbehandelten Kontrollen zwischen 14,9% und 18,0% liegt.

Patentansprüche

1. Holzschutzmittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Indol- oder Indolochinazolinverbindung oder eine Kombination solcher Stoffe enthalten.
2. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Tryptamin enthalten.
3. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Gramin enthalten.
4. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Indolyl-3-acetonitril enthalten.
5. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Indolyl-3-essigsäure enthalten.
6. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Indolyl-3-essigsäuremethylester enthalten.
7. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Indolyl-3-propionsäure enthalten.
8. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Indolyl-3-propionsäuremethylester enthalten.
9. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Tryptanthrin enthalten.
10. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zusätzlich Salicylsäure enthalten.
11. Holzschutzmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Kombination aus Indolyl-3-acetonitril, Tryptamin und Salicylsäure enthalten.
12. Holzschutzmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Kombination aus Indolyl-3-propionsäure, Indolyl-3-acetonitril, Gramin und Salicylsäure enthalten.
13. Holzschutzmittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Kombination aus Indolyl-3-propionsäure, Tryptamin, Gramin und Salicylsäure enthalten.
14. Holzschutzmittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Kombination aus Indolyl-

3-acetonitril, Indolyl-3-propionsäure, Tryptamin, Gramin und Tryptanthrin enthalten.

5. Verwendung der Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie sowohl vorbeugend als auch nach dem Befall einsetzbar sind.

16. Verwendung der Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Bekämpfung holzerstörender Insekten verwendet.

17. Verwendung der Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Bekämpfung des Hausbockkäfers (*Hylotrupes bajulus*), des Gewöhnlichen Nagekäfers (*Anobium punctatum*), des Braunen Splintholzkäfers (*Lyctus brunneus*) und/oder der Termiten (*Reticulitermes santonensis*) verwendet.

18. Verwendung der Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 1 – 14, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Bekämpfung holzerstörender Pilze verwendet.

19. Verwendung der Holzschutzmittel nach einem der Ansprüche 15 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß man sie zur Bekämpfung von Kellerschwamm (*Coniophora puteana*), Porenschwamm (*Postia placenta*) und/oder Echtem Hausschwamm (*Serpula lacrimans*) verwendet.

- Leerseite -